

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

03 February 2000 (03.02.00)

International application No.:

PCT/EP99/04640

Applicant's or agent's file reference:

28456/WO/1

International filing date:

03 July 1999 (03.07.99)

Priority date:

21 July 1998 (21.07.98)

Applicant:

BECHER, Peter et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

03 November 1999 (03.11.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ :
C08G 18/32, 18/83, C09J 175/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/05288

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 3. Februar 2000 (03.02.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04640

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juli 1999 (03.07.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 32 629.7 21. Juli 1998 (21.07.98) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DAIM-
LERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplerstrasse 225, D-70567
Stuttgart (DE). FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 68, D-80636 München
(DE). HENKEL TEROSON GMBH [DE/DE];
Hans-Bunte-Strasse 4, D-69123 Heidelberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECHER, Peter [DE/DE];
Hamburgweg 18, D-71120 Grafenau (DE). FLEGEL,
Heinrich [DE/DE]; Hauffstrasse 12, D-71134 Aidlingen
(DE). HERRMANN, Michael [DE/DE]; Silcherstrasse
12, D-75242 Neuhausen (DE). KURZMANN, Peter
[DE/DE]; Grabenstrasse 6a, D-71116 Gärtringen (DE).
BAUER, Jörg [DE/DE]; Wendenstrasse 40, D-15754
Senzig (DE). BAUER, Monika [DE/DE]; Wendenstrasse
40, D-15754 Senzig (DE). KRÜGER, Hartmut [DE/DE];
Friedlanderstrasse 12b, D-12489 Berlin (DE). NEU-

MANN-RODEKRICH, Jens [DE/DE]; Sembritzstrasse
42, D-12069 Berlin (DE). SCHNEIDER, Jürgen [DE/DE];
Leibnizstrasse 10, D-14513 Teltow (DE). HIRTHAMMER,
Michael [DE/DE]; Scheffelweg 1, D-69251 Gailberg (DE).

(74) Anwälte: BRÜCKNER, Ingo usw.; DaimlerChrysler AG,
Intellectual Property Management, FTP - C106, D-70546
Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW,
ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI
Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: ADHESIVE SYSTEM TO FORM REVERSIBLE GLUED JOINTS

(54) Bezeichnung: KLEBSTOFFSYSTEM ZUR BILDUNG REVERSIBLER KLEBEVERBINDUNGEN

(57) Abstract

The present invention relates to an adhesive system to form reversible glued joints, comprising at least one polyurethane based and/or polyurea based and/ or epoxy resin based polymer adhesive component in addition to at least one other component. According to the invention, the at least one other component contains at least one functional group that can be activated by supplying energy; whereupon a chemical reaction occurs with the adhesive component and the adhesive component is at least partially degraded. The invention also relates to a method for reversible gluing of objects and targeted dissolution of the glued joints between said objects, using the inventive adhesive system.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Klebstoffsystem zur Bildung reversibler Klebeverbindungen mit mindestens einer polymeren Klebstoffkomponente auf der Basis von Polyurethanen und/oder Polyhamstoffen und/oder Epoxidharzen und mindestens einer Zusatzkomponente. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß die mindestens eine Zusatzkomponente mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, welche durch Energieeintrag aktivierbar ist, derart, daß eine chemische Reaktion mit der Klebstoffkomponente unter zumindest teilweisem Abbau der Klebstoffkomponente erfolgt. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum reversiblen Verkleben von Gegenständen und gezielten Lösen der Klebeverbindungen zwischen diesen Gegenständen, unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Klebstoffsystems.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 18/32, 18/83, C09J 175/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/05288
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Februar 2000 (03.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04640		MANN-RODEKRICH, Jens [DE/DE]; Sembritzkistrasse 42, D-12069 Berlin (DE). SCHNEIDER, Jürgen [DE/DE]; Leibnizstrasse 10, D-14513 Teltow (DE). HIRTHAMMER, Michael [DE/DE]; Scheffelfweg 1, D-69251 Gailberg (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juli 1999 (03.07.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 32 629.7 21. Juli 1998 (21.07.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplerstrasse 225, D-70567 Stuttgart (DE). FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 68, D-80636 München (DE). HENKEL TEROSON GMBH [DE/DE]; Hans-Bunte-Strasse 4, D-69123 Heidelberg (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECHER, Peter [DE/DE]; Hambergweg 18, D-71120 Grafenau (DE). FLEGEL, Heinrich [DE/DE]; Hauffstrasse 12, D-71134 Aidlingen (DE). HERRMANN, Michael [DE/DE]; Silcherstrasse 12, D-75242 Neuhausen (DE). KURZMANN, Peter [DE/DE]; Grabenstrasse 6a, D-71116 Gärtringen (DE). BAUER, Jörg [DE/DE]; Wendenstrasse 40, D-15754 Senzig (DE). BAUER, Monika [DE/DE]; Wendenstrasse 40, D-15754 Senzig (DE). KRÜGER, Hartmut [DE/DE]; Friedlanderstrasse 12b, D-12489 Berlin (DE). NEU-			
		(74) Anwälte: BRÜCKNER, Ingo usw.; DaimlerChrysler AG, Intellectual Property Management, FTP - C106, D-70546 Stuttgart (DE).	
		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: ADHESIVE SYSTEM TO FORM REVERSIBLE GLUED JOINTS			
(54) Bezeichnung: KLEBSTOFFSYSTEM ZUR BILDUNG REVERSIBLER KLEBEVERBINDUNGEN			
(57) Abstract <p>The present invention relates to an adhesive system to form reversible glued joints, comprising at least one polyurethane based and/or polyurea based and/ or epoxy resin based polymer adhesive component in addition to at least one other component. According to the invention, the at least one other component contains at least one functional group that can be activated by supplying energy; whereupon a chemical reaction occurs with the adhesive component and the adhesive component is at least partially degraded. The invention also relates to a method for reversible gluing of objects and targeted dissolution of the glued joints between said objects, using the inventive adhesive system.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Klebstoffsystem zur Bildung reversibler Klebeverbindungen mit mindestens einer polymeren Klebstoffkomponente auf der Basis von Polyurethanen und/oder Polyhamstoffen und/oder Epoxidharzen und mindestens einer Zusatzkomponente. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß die mindestens eine Zusatzkomponente mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, welche durch Energieeintrag aktivierbar ist, derart, daß eine chemische Reaktion mit der Klebstoffkomponente unter zumindest teilweisem Abbau der Klebstoffkomponente erfolgt. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum reversiblen Verkleben von Gegenständen und gezielten Lösen der Klebeverbindungen zwischen diesen Gegenständen, unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Klebstoffsystems.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Klebstoffsystem zur Bildung reversibler Klebeverbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Klebstoffsystem zur Bildung reversibler Klebeverbindungen mit mindestens einer polymeren Klebstoffkomponente auf der Basis von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen und/oder Epoxidharzen und mindestens einer Zusatzkomponente. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum reversiblen Verkleben von Gegenständen und gezielten Lösen der erhaltenen Klebeverbindung.

Auf den verschiedensten technischen Gebieten werden heute Gegenstände miteinander verklebt. Insbesondere werden bisher übliche Schweißverbindungen durch Verklebungen ersetzt. Dazu werden hochfeste, widerstandsfähige Klebeverbindungen benötigt. Dies gilt vor allem auch bei der Herstellung von Kraftfahrzeugen. Bei dieser Bauweise ist von Nachteil, daß für eine Reparatur oder für das Recycling die einzelnen verklebten Bauteile der Kraftfahrzeuge nur schwer, zeitlich aufwendig und gewalt- sam, z. Bsp. mittels Hammer und Meißel, Sägen oder Schweißen, wieder getrennt werden können.

Gattungsgemäße Klebstoffsysteme sind z. Bsp. aus der US 45 99 273 bekannt. Diese Druckschrift betrifft oberflächenaktive Stoffe, deren oberflächenaktive Wirkung durch Zusatzkomponenten in Form von photolabilen Schutzgruppen blockiert ist. Durch die Einwirkung von Strahlung werden die Schutzgruppen entfernt, und die oberflächenaktive Wirkung wird wieder hergestellt. Bei derartigen oberflächenaktiven Stoffen kann es sich auch um reversibel aufbringbare Beschichtungen handeln. Hochfeste Klebeverbindungen sind damit aber nicht realisierbar.

Aus der DE 92 16 278 U1 sind Haftklebstoffe bekannt, mit denen Bauteile von Kraftfahrzeugen miteinander reversibel verbunden werden können. Auch damit sind keine hochfesten Klebeverbindungen realisierbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Klebstoffsysteme der oben genannten Art bereitzustellen, mit welchen hochfeste Klebeverbindungen herstellbar sind, welche auf einfache Weise eine gezielte mechanische Trennung der miteinander verklebten Gegenstände ermöglichen.

Die Lösung besteht darin, daß die mindestens eine Zusatzkomponente mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, welche durch Energieeintrag aktivierbar ist, derart, daß eine chemische Reaktion mit der Klebstoffkomponente unter zumindest teilweise Abbau der Klebstoffkomponente erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch folgende Verfahrensschritte aus:

- Herstellen einer Klebeverbindung unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Klebstoffsystems,
- Desaktivieren der Klebeverbindung durch Energieeintrag,
- Trennen der Gegenstände voneinander.

Das erfindungsgemäße Klebstoffsystem bzw. das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht also die Herstellung hochfester Klebeverbindungen mittels grundsätzlich bekannter Hochleistungsklebstoffe auf der Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen bzw. Epoxidharzen, welche durch Energiezufuhr gezielt geschwächt und somit wieder gelöst werden können. Dabei werden die Molmasse und/oder die Vernetzungsdichte des Klebstoff-Basispolymers, also der Klebstoffkomponente, stark verändert. Dies führt zum Verlust der mechanischen Festigkeit des Klebstoffs. Die miteinander verklebten Gegenstände können somit jederzeit leicht auf einfache Weise mechanisch voneinander getrennt werden. Dies bedeutet eine erhebliche Zeit- und Kostenersparnis.

Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen. Die Zusatzkomponente kann dem erfindungsgemäßen Klebstoffsystem nach Art eines Additivs einfach beigemischt sein.

Die Zusatzkomponente kann durch Eintrag von Wärmeenergie, z. Bsp. Wärmeleitung, Konvektion bzw. IR-Strahlung, oder durch Eintrag von Strahlungsenergie geeigneter Wellenlänge, insbesondere Mikrowellen, aktivierbar sein.

Es können auch Zusatzkomponenten verwendet werden, welche mit der Klebstoffkomponente ohne weitere Aktivierung spontan reagieren. In diesem Fall sollten die Zusatzkomponenten blockiert, d.h. in ihrer Reaktivität herabgesetzt sein. Dies kann durch Anbindung von Schutzgruppen, durch Verkapselung bzw. Mikroverkapselung oder durch Komplexbildung mit einem anorganischen Komplexbildner realisiert werden. Die Blockierung ist dann vorzugsweise ebenfalls durch Eintrag von Wärmeenergie, z. Bsp. Wärmeleitung bzw. Konvektion und/oder durch Eintrag von Strahlungsenergie, insbesondere Mikrowellen bzw. IR-Strahlung, aktivierbar.

Geeignete Zusatzkomponenten sind z. Bsp. organische Amine oder organische Säuren. Organische Basen bewirken eine basenkatalysierte Spaltung des Epoxid-Rückgrats bzw. der Urethan- bzw. Harnstoffbindungen im Polymerrückgrat der entsprechenden Polymere. Das Epoxidrückgrat kann auch durch organische Säuren gespalten werden.

Die organischen Amine und Säuren werden in ihrer Reaktivität blockiert, indem sie mit Schutzgruppen versehen oder in Kapseln oder Mikrokapseln, insbesondere aus Aminoharz eingeschlossen werden. Amine können auch in einem Metallhalogenidkomplex komplexiert werden, vorzugsweise mit Lithiumbromid oder Natriumchlorid. Diese Methoden zur Deaktivierung sind z. Bsp. aus der organischen Synthesechemie oder bei Depotwirkstoffen prinzipiell bekannt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Klebstoffkomponente chemisch modifiziert ist. Die chemische Modifizierung besteht darin, daß eine oder mehrere Strukturkomponenten chemisch an die Klebstoffkomponente gebunden, vorzugsweise einpolymerisiert sind. Die Strukturkomponenten sind so gewählt, daß sie mit der Zusatzkomponente reagieren, so daß sie abgebaut werden. Dadurch wird auch die Klebstoffkomponente geschwächt bzw. völlig zerstört.

Bevorzugte Strukturkomponenten sind Triazinderivate. Werden Triazine in die Klebstoffkomponente einpolymerisiert, entstehen Cyanurat-Reste im Polymerrückgrat. Der Triazinring bewirkt bei einer Reaktion mit einem Amin die Zersetzung der Cyanurat-Reste über eine Aminolyse. Damit zerfällt auch die Klebstoffkomponente.

Die erfindungsgemäßen Klebesysteme können zur Verklebung von Gegenständen aus Metall, Kunststoffen, Glas oder Textilien, je-

weils für sich oder untereinander, verwendet werden. Sie sind besonders geeignet zur Herstellung von Serienklebstoffen, die insbesondere im Automobilbau Anwendung finden.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

I. Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

Es wurden S2-Prüfstäbe (DIN 53455) mit den Abmessungen 140 cm × 10 cm × 3 cm hergestellt. Sie wurden aus einem feuchtehärtenden PUR-Klebstoff auf der Basis von Diphenylmethandiisocyanat und Polyetherpolyol gegossen und 10 Tage gehärtet. Die Zugfestigkeit wurde bei 23°C und 50 % rel. Feuchte geprüft. Die Zugfestigkeit betrug 8 MPa.

II. Beispiel 2

Es wurde wie unter I. verfahren, wobei dem Polyurethanklebstoff vor dem Gießen 3 Ma-% eines Lithiumbromid/Triaminoethylamin-Komplexes zugefügt wurden. Die Zugfestigkeit der so gefertigten Prüfstäbe betrug 8 MPa.

III. Beispiel 3

Es wurde wie unter I. verfahren, wobei dem Polyurethanklebstoff vor dem Gießen 4 Ma-% Aminoharz-verkapseltes Octylamin zugefügt wurden. Die Zugfestigkeit der so gefertigten Prüfstäbe betrug 7 MPa.

IV. Beispiel 4

Es wurde wie unter I. verfahren, wobei dem Polyurethanklebstoff vor dem Gießen 3 Ma-% eines Natriumchlorid/4,4'-

Diaminodiphenyl-methan-Komplexes zugefügt wurden. Die Zugfestigkeit der so gefertigten Prüfstäbe betrug 7 MPa.

V. Deaktivierung der Klebeverbindung

Die gemäß den Beispielen 1, 3 und 4 gefertigten Prüfstäbe wurden 30 min. auf 175°C erhitzt. Danach wiesen sie folgende Zugfestigkeiten auf:

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel): 0,52 MPa

Beispiel 3: 1,02 MPa

Beispiel 4: 0,42 MPa

VI. Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde wie unter I. verfahren, wobei ein Prepolymer zum Einsatz kam, in dem 22 Ma-% des Polyetherpolyols durch ein mit Diphenylmethandiisocyanat umgesetztes 2,4,6-Tris-(ω -hydroxy-polyalkoxy)-1,3,5-triazin ersetzt wurden. Die Zugfestigkeit des reinen gehärteten Polymers (nicht als Klebstoff formuliert) betrug 1,1 MPa.

VII. Beispiel 6

Es wurde wie unter VI. verfahren, wobei dem Polyurethanklebstoff vor dem Gießen 4 Ma-% eines Natriumchlorid/4,4'-Diaminodiphenyl-methan-Komplexes zugefügt wurden. Die Zugfestigkeit der so gefertigten Prüfstäbe betrug 1,2 MPa.

VIII. Deaktivierung der Klebeverbindung

Die gemäß den Beispielen 5 und 6 gefertigten Prüfstäbe wurden 30 min. auf 175°C erhitzt. Danach wiesen sie folgende Zugfestigkeiten auf:

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel): 1,2 MPa

Beispiel 6:

0,2 MPa

IX. Beispiel 7

2 g Tris-(4-aminophenoxy)-1,3,5-triazin, gelöst in 10g Anilin, wurden bei 90°C mit 44g Bisphenol-A-diglycidether homogen vermischt und zur Herstellung von Prüfstreifen in Formen wie unter I. gegossen. Die Härtung erfolgte über 18 Stunden bei 90°C. Mittels dynamisch-mechanischer Analyse wurde die Glasübergangstemperatur des erhaltenen Materials mit $T_g = 99^\circ\text{C}$ bestimmt. Beim Erhitzen auf 120°C bildete sich eine klebrige Masse ohne mechanische Festigkeit.

X. Beispiel 8

13,5 g des Reaktionsproduktes aus 150g Bisphenol-A-diglycidether mit 15g Tris-(4-aminophenoxy)-1,3,5-triazin wurden mit 2,7g Trimethyl-1,6-diaminohexan unter Zusatz von 3g N-tert.Butyloxycarbonyl-aminoctan in Formen analog IX. gegeben und bei 40°C über 20 Stunden gehärtet. Die Untersuchung mittels dynamisch-mechanischer Analyse ergab eine Glasübergangstemperatur von $T_g = 80^\circ\text{C}$. Nach Erwärmen auf eine Temperatur von 200°C über mindestens 30 min erfolgte eine schnelle Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Das Material versprödete so stark, daß es bereits durch die geringen Beanspruchungen im DMA-Meßgerät brach.

.o.O.o.

Patentansprüche

1. Klebstoffsystem zur Bildung reversibler Klebeverbindungen mit mindestens einer polymeren Klebstoffkomponente auf der Basis von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen und/oder Epoxidharzen und mindestens einer Zusatzkomponente, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die mindestens eine Zusatzkomponente mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, welche durch Energieeintrag aktivierbar ist, derart, daß eine chemische Reaktion mit der Klebstoffkomponente unter zumindest teilweisem Abbau der Klebstoffkomponente erfolgt.
2. Klebstoffsystem nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Zusatzkomponente der Klebstoffkomponente beige-mischt ist.
3. Klebstoffsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Zusatzkomponente durch Wärmeenergie und/oder durch Strahlungsenergie aktivierbar ist.
4. Klebstoffsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Zusatzkomponente durch mindestens eine Schutzgruppe
und/oder durch Verkapselung und/oder durch Einschluß in an-
organische Strukturen in ihrer Reaktivität blockiert ist
und die Blockierung durch Energieeintrag aufhebbar ist.

5. Klebstoffsystem nach Anspruch 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Blockierung durch Wärmeenergie und/oder durch
Strahlungsenergie aufhebbar ist.
6. Klebstoffsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß es als Zusatzkomponente ein oder mehrere organische
Amine aufweist.
7. Klebstoffsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß es eine Klebstoffkomponente auf der Basis von Epoxid-
harzen und als Zusatzkomponente ein oder mehrere organische
Säuren aufweist.
8. Klebstoffsystem nach Anspruch 6 oder 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das Amin bzw. die Säure in Kapseln oder Mikro kapseln,
vorzugsweise aus Aminoharz, eingeschlossen sind.
9. Klebstoffsystem nach Anspruch 6 oder 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das Amin in einen Metallhalogenid-Komplex, insbesondere
mit Lithiumbromid und/oder Natriumchlorid, eingebunden ist.
10. Klebstoffsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

daß die Klebstoffkomponente mittels mindestens einer chemisch an die Klebstoffkomponente gebundenen Strukturkomponente modifiziert ist, wobei die Strukturkomponente so ausgewählt ist, daß durch die Aktivierung der Zusatzkomponente eine chemische Reaktion mit der Strukturkomponente unter zumindest teilweisem Abbau der Klebstoffkomponente erfolgt.

11. Klebstoffsystem nach Anspruch 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die mindestens eine Strukturkomponente in die Klebstoffkomponente einpolymerisiert ist.
12. Klebstoffsystem nach Anspruch 10 oder 11,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die mindestens eine Strukturkomponente mindestens ein Triazinderivat ist.
13. Verfahren zum reversiblen Verkleben von Gegenständen und gezielten Lösen der Klebeverbindungen zwischen diesen Gegenständen,
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h
folgende Verfahrensschritte:
 - Herstellen einer Klebeverbindung unter Verwendung eines Klebstoffsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
 - Desaktivieren der Klebeverbindung durch Energieeintrag,
 - Trennen der Gegenstände voneinander.
14. Verfahren nach Anspruch 13,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß der Energieeintrag durch Wärmezufuhr, insbesondere mittels Wärmeleitung bzw. Konvektion und/oder elektromagnetische Strahlung, insbesondere Infrarotstrahlung bzw. Mikrowellen, erfolgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 14,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß Gegenstände aus Metall, Kunststoffen, Glas oder Texti-
lien jeweils für sich oder untereinander verklebt werden.
16. Verwendung des Klebstoffsystems nach einem der Ansprüche 1
bis 12 bzw. des Verfahrens nach einem der Ansprüche 13 bis
15 zur Verklebung von Bauteilkomponenten in Kraftfahrzeu-
gen.
17. Verwendung des Klebstoffsystems nach einem der Ansprüche 1
bis 12 zur Herstellung von Serienklebstoffen.

.o.O.o.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/32 C08G18/83 C09J175/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 871 911 A (CONACHER JR PHILIP) 18 March 1975 (1975-03-18) column 1, line 26 -column 4, line 25 example 1	1-6,9
A	US 4 882 399 A (TESORO GIULIANA C ET AL) 21 November 1989 (1989-11-21) column 1, line 5 -column 6, line 37 examples I-III,V claims 1,2	1,10,11, 13
A	DE 92 16 278 U (TENAX GMBH) 18 February 1993 (1993-02-18) cited in the application page 2, line 18 -page 3, line 35 claims 1-4	1,13-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 1999

Date of mailing of the international search report

20/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04640

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3871911	A	18-03-1975	AU 6957774 A	04-12-1975
			DE 2426502 A	19-12-1974
			ES 426788 A	16-01-1977
			FR 2231702 A	27-12-1974
			GB 1466097 A	02-03-1977
			IT 1014652 B	30-04-1977
			JP 50041971 A	16-04-1975
			SE 7407247 A	02-12-1974
US 4882399	A	21-11-1989	NONE	
DE 9216278	U	18-02-1993	CZ 9501333 A	18-10-1995
			WO 9412582 A	09-06-1994
			EP 0705313 A	10-04-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04640

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/32 C08G18/83 C09J175/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 871 911 A (CONACHER JR PHILIP) 18. März 1975 (1975-03-18) Spalte 1, Zeile 26 -Spalte 4, Zeile 25 Beispiel 1 ---	1-6,9
A	US 4 882 399 A (TESORO GIULIANA C ET AL) 21. November 1989 (1989-11-21) Spalte 1, Zeile 5 -Spalte 6, Zeile 37 Beispiele I-III,V Ansprüche 1,2 ---	1,10,11, 13
A	DE 92 16 278 U (TENAX GMBH) 18. Februar 1993 (1993-02-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 18 -Seite 3, Zeile 35 Ansprüche 1-4 -----	1,13-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04640

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3871911 A	18-03-1975	AU 6957774 A	04-12-1975
		DE 2426502 A	19-12-1974
		ES 426788 A	16-01-1977
		FR 2231702 A	27-12-1974
		GB 1466097 A	02-03-1977
		IT 1014652 B	30-04-1977
		JP 50041971 A	16-04-1975
		SE 7407247 A	02-12-1974
US 4882399 A	21-11-1989	KEINE	
DE 9216278 U	18-02-1993	CZ 9501333 A	18-10-1995
		WO 9412582 A	09-06-1994
		EP 0705313 A	10-04-1996

DERWENT-ACC-NO: 1994-253056

DERWENT-WEEK: 199927

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat removable adhesive for pressure
sensitive adhesive
member - obtd by blending heat
expandable fine particles
having specific difference in
particle diameters onto
adhesive

PATENT-ASSIGNEE: NITTO DENKO CORP[NITL]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0270913 (September 14, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 06184504 A		July 5, 1994	N/A
005	C09J 011/08		
JP 2898480 B2		June 2, 1999	N/A
005	C09J 011/08		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 06184504A	N/A	
1992JP-0270913	September 14, 1992	
JP 2898480B2	N/A	
1992JP-0270913	September 14, 1992	
JP 2898480B2	Previous Publ.	JP 6184504
N/A		

INT-CL (IPC): C08K009/10, C09J007/02 , C09J011/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06184504A

BASIC-ABSTRACT:

Adhesive is obtd. by blending at least two heat expandable
fine particles (A)
which have a difference in average particle dia. of at

THIS PAGE BLANK (USPTO)

least 3 microns into an adhesive (B). Also claimed is a pressure sensitive adhesive member having a pressure sensitive type adhesive layer on at least one surface of a base material (C).

(B) pref. comprises pressure sensitive adhesives and hotmelts and UV-curable adhesives. (A) comprises microcapsules contg. gaseous foaming agent e.g. butane, propane, or pentane and has an average dia. of 1-25 microns.

USE/ADVANTAGE - The heat removable adhesive and the pressure sensitive adhesive members may be applied to adherends e.g. electric and electronic parts, display elements, printed wiring boards and lead frames. The heat removable adhesive reduces its adhesion by heating and has good removability from an adherend. The pressure sensitive adhesive member obtd. from the heat removable adhesive may be applied to adherends with good workability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: HEAT REMOVE ADHESIVE PRESSURE SENSITIVE
ADHESIVE MEMBER OBTAIN
BLEND HEAT EXPAND FINE PARTICLE SPECIFIC DIFFER
PARTICLE DIAMETER
ADHESIVE

DERWENT-CLASS: A81 G03 U11 V04

CPI-CODES: A12-A01A; A12-S04A; A12-S09; G03-B04;

EPI-CODES: U11-D03B3; U11-E02A3; V04-R;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0335U; 0804U ; 0879U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; S9999 S1456*R ; S9999 S1309*R ; P0000

Polymer Index [1.2]

017 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q6677 Q6644 ; B9999 B5209
B5185 B4740

THIS PAGE BLANK (USPTO)

; Q9999 Q7114*R ; K9483*R ; K9712 K9676 ; Q9999 Q6666
Q6644 ; K9869
K9847 K9790 ; B9999 B4988*R B4977 B4740 ; Q9999 Q7330*R
; Q9999
Q7454 Q7330
Polymer Index [1.3]
017 ; R00804 D01 D02 D11 D10 D50 D84 ; R00879 D01 D02
D11 D10 D50
D85 ; R00335 D01 D02 D11 D10 D50 D83 ; A999 A282 A260 ;
S9999 S1412
S1401

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0226 0231 2020 2306 2536 2541 2542 2649 2651
2683 2684 2718 2737
2740 2847 3003 3222
Multipunch Codes: 017 02& 04- 13- 231 35& 36& 393 449 473
477 479 491 56& 575
592 593 609 62& 623 627 628 720

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-115667
Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1994-199565

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184504

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 11/08	J A U	7415-4 J		
7/02	J K K	6770-4 J		
// C 0 8 K 9/10	K C R	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-270913	(71)出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日	平成4年(1992)9月14日	(72)発明者	相澤 馨 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72)発明者	大島 俊幸 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72)発明者	花井 啓臣 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(74)代理人	弁理士 藤本 勉

(54)【発明の名称】 加熱剥離性接着剤及び粘着部材

(57)【要約】

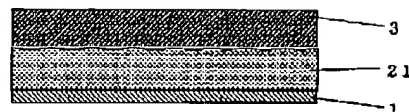
【目的】 加熱処理で容易に接着力を低下できて被着体の剥離性に優れ、種々の被着体に適用できて作業性に優れる加熱剥離性接着剤、ないし粘着部材を得ること。

【構成】 接着剤に熱膨張性微粒子を平均粒径に基づく粒径差が少なくとも3 μ m異なる2種以上の組合せで配合してなる加熱剥離性接着剤、及び支持基材(1)の片面又は両面に前記の加熱剥離性接着剤からなる感圧接着タイプの接着層(2)を有する粘着部材。

(A)



(B)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 接着剤に熱膨張性微粒子を平均粒径に基づく粒径差が少なくとも $3\mu\text{m}$ 異なる2種以上の組合せで配合してなることを特徴とする加熱剥離性接着剤。

【請求項2】 支持基材の片面又は両面に請求項1に記載の加熱剥離性接着剤からなる感圧接着タイプの接着層を有することを特徴とする粘着部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加熱による熱膨張性微粒子の膨張ないし発泡で優れた接着力低下性を示して被着体を容易に剥離できる加熱剥離性接着剤、及びかかる加熱剥離性接着剤からなる感圧接着タイプの接着層を有する粘着部材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、剥離性接着剤としては、紫外線硬化型接着剤やそれに発泡剤を配合し、紫外線照射による硬化処理又はそれに加えての加熱による発泡処理で接着力を低下させるようにしたものが知られていた（特開昭63-17981号公報）。しかしながら、紫外線照射装置を必要とし、大型被着体への適用や陰問題で積層処理が困難であるなどの適用対象の制約が大きい問題点があった。また後者の場合には更に、硬化処理と発泡処理をバランスさせる必要があり作業が繁雑で効率に劣るなどの問題点もあった。

【0003】一方、動的弾性率を制御したポリマーをベースポリマーとする感圧接着剤に発泡剤を配合してなる感圧接着タイプのものも知られていた（特開昭56-61468号公報）。しかしながら、加熱により接着力が上昇する場合もあるなど接着力の低下性に乏しくて剥離性の点で満足できない問題点があつた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、加熱処理で容易に接着力を低下させることができ被着体の剥離性に優れ、種々の被着体に適用できて作業性に優れた加熱剥離性接着剤、ないし粘着部材を得ることを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、接着剤に熱膨張性微粒子を平均粒径に基づく粒径差が少なくとも $3\mu\text{m}$ 異なる2種以上の組合せで配合してなることを特徴とする加熱剥離性接着剤、及び支持基材の片面又は両面に前記の加熱剥離性接着剤からなる感圧接着タイプの接着層を有することを特徴とする粘着部材を提供するものである。

【0006】

【作用】上記構成の加熱剥離性接着剤は、加熱処理による熱膨張性微粒子の膨張ないし発泡を介して表面粗さの増大による被着体との接着面積の減少効果、表面膨張による接着界面での剥離応力の発生効果などが発現し、被

着体に対する接着力が低下ないし消失する。その場合に、粒径の異なる2種以上の熱膨張性微粒子を配合して膨張ないし発泡処理を施すことにより、被着体に対する接着力の低下ないし消失効果が向上する。その理由は不明であるが、本発明者らは前記した表面粗さの増大効果や膨張効果が向上することによるものと考えている。

【0007】

【実施例】本発明の加熱剥離性接着剤は、接着剤に粒径が異なる2種以上の熱膨張性微粒子を配合したものであり、粘着部材はかかる加熱剥離性接着剤からなる感圧接着タイプの接着層を支持基材の片面又は両面に設けたものである。図1(A)に粘着部材の構成例を示した。1が支持基材、2が感圧接着タイプの接着層である。なお、3は被着体である。

【0008】接着剤としては特に限定はなく、感圧接着剤やそうでない接着剤などの使用目的等に応じた適宜なものを用いる。その例としては、ホットメルト系接着剤、シリコン系接着剤、フッ素系接着剤、紫外線硬化型接着剤の如き感圧接着剤でないものや、ゴム系感圧接着剤、アクリル系感圧接着剤、スチレン・共役ジエンブロック共重合体系感圧接着剤、シリコン系感圧接着剤、紫外線硬化型感圧接着剤の如き感圧接着剤などがあげられる（特開昭56-61468号公報、特開昭61-174857号公報、特開昭63-17981号公報）。

【0009】また融点が約 200°C 以下等の熱溶融性樹脂を含有して耐クリープ性に優れた感圧接着剤や、常温では低接着力で加熱により強い接着力が発現する熱時感圧接着剤（特開昭56-13040号公報）なども用いる。なお接着剤は、例えば架橋剤、可塑剤、充填剤、老化防止剤、粘着性付与剤などの適宜な添加剤を含有していてもよい。

【0010】前記において感圧接着剤を用いる場合には、熱膨張性微粒子の加熱処理時における弾性率が $10^4 \sim 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ のポリマーをベースポリマーとするものが好ましく用いる。かかる弾性率が 10^4 dyne/cm^2 未満では熱膨張性微粒子の加熱膨張と共に流動して接着面積の減少効果に乏しい場合があり、 10^8 dyne/cm^2 を超えると加熱処理前における接着力に乏しい場合がある。

【0011】感圧接着剤のベースポリマーを形成する成分の具体例としては、天然ゴムや各種の合成ゴム、アクリル酸ないしメタクリル酸等のアクリル酸系アルキルエステル、就中メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、イソノニル基、イソデシル基、ドデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基の如き通例、炭素数が20以下のアルキル基を有するもの、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル

THIS PAGE BLANK (USPTO)

酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、N-メチロールアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、スチレン、イソプレン、ブタジエン、イソブチレン、ビニルエーテルなどがあげられる。

【0012】接着剤に配合する熱膨張性微粒子としては、粒径が異なる2種以上のものが用いられ、その粒径差は平均粒径に基づいて3 μm 以上とされる。好ましい粒径差は5 μm 以上、就中10 μm 以上である。ちなみに限定するものではないが、熱膨張性微粒子としては通例1~25 μm の粒径を有するものが用いられ、その場合に2種の熱膨張性微粒子を用いて前記の条件を達成するには、平均粒径が7 μm 以下、就中5 μm 以下の小粒子と10 μm 以上、就中15 μm 以上の大粒子の組合せとすることが好ましい。

【0013】熱膨張性微粒子は、ブタン、プロパン、ペンタンの如き適宜なガス発泡性成分をマイクロカプセル化することにより得ることができ、混合操作が容易であるなどの利点も有し、マイクロスフェア（商品名、松本油脂社製）などの市販物もある。

【0014】熱膨張性微粒子の配合量は、接着力を低下させる程度や、例えば低度ないし中度の膨張状態として中間の接着力状態を形成し、その状態を経由して最終の接着力状態とする場合の如く使用目的ないし使用方法等に応じて適宜に決定することができる。一般には、接着剤、ないし感圧接着剤の場合にはそのベースポリマー100重量部あたり1~100重量部、好ましくは5~50重量部、就中10~40重量部配合される。その場合、小粒子の割合は50重量%以下、就中1~25重量%とすることが接着力の低下性等の点より好ましい。

【0015】なお熱膨張性微粒子の配合に際し、接着剤がホットメルト系等の感熱接着剤や熱時感圧接着剤の如く接着力の発現に加熱処理が関与するもの場合には、熱膨張性微粒子としてはその接着処理温度よりも高温で膨張ないし発泡するものが用いられる。

【0016】本発明の加熱剥離性接着剤は、接着剤の特性に応じて例えば塗布タイプとして使用することもでき、接着シート等に成形して用いることもでき、適宜な方法で用いることができる。感熱接着剤や感圧接着剤の場合には、シートやテープ等の形態に成形して使用する方法が一般的である。

【0017】本発明の粘着部材は、上記した如く加熱剥離性接着剤からなる感圧接着タイプの接着層を支持基材の片面又は両面に設けたものである。その形成は、例えば支持基材にかかる接着剤層を直接塗工形成する方式、セパレータ上に塗工形成した当該接着剤層を支持基材上に移着する方式など適宜な方式で行うことができる。

【0018】支持基材に設ける接着層の厚さは、適宜に

決定してよい。一般には500 μm 以下、就中5~200 μm とされる。なお、支持基材の片面に加熱剥離性接着剤からなる接着層を設けた場合、他面には加熱剥離性接着剤でない感圧接着剤等からなる接着層を設けてもよい。

【0019】支持基材には、プラスチックフィルム、紙、織布、不織布ないしフェルト、金属箔、発泡体、それらのラミネート体などからなる適宜なものをを用いる。厚さは、5 μm ~5mmが一般的であるが、これに限定されない。剥離剤で処理した薄葉体などからなるセパレータを支持基材に用いて接着層を適宜に移着しうるようにした粘着部材としてもよい。

【0020】本発明の加熱剥離性接着剤ないし粘着部材における接着力の低減化、ないし消失化は、図1(B)に例示の如く加熱処理により熱膨張性微粒子を膨脹、ないし発泡させて膨張状態の接着層21を形成することにより行うことができる。加熱処理の条件は、熱膨張性微粒子の膨脹ないし発泡特性や、支持基材の耐熱性などに応じて適宜に決定してよい。加熱処理は、使用目的に応じて適宜な段階で行ってよく、本発明においては、熱膨張性微粒子の膨脹ないし発泡特性を調節して初期接着力と最終接着力の間に複数の接着力状態を形成することも可能である。

【0021】本発明の加熱剥離性接着剤ないし粘着部材は、被着体と接着後、必要に応じて複数の措置を施し、接着目的達成後は被着体を容易に分離できることが要求される種々の用途に好ましく用いることができる。その例としては、印刷や転写、搬送や移動、カットや研磨等の作業時や加工時における物品の仮固定用途、表面保護やマスキング用途、ラベルやシール用途、結束用途などがあげられる。

【0022】また被着体については任意で、例えば半導体ウエハやチップの如き電子部品、セラミックコンデンサや発振子、抵抗の如き電気部品、液晶セルやプラズマディスプレイの如き表示デバイス、その他サーマルヘッドや太陽電池、プリント基板（フレキシブルタイプを含む）、リードフレームなどについても用いることができる。

【0023】前記においては物品を製造する際などにおいて、その物品や材料等の被着体を仮止めしたり、固定したりするための仮止めシートや固定シートとしての用途、あるいはキャリヤテープなどとしての用途もあげられる。キャリヤテープとしての用途においては、加工工程用や出荷用などとして、接着層を介して被着体を所定の間隔、就中一定の間隔で接着保持した形態などとして行うことができる。

【0024】実施例1

アクリル酸エチル50部（重量部、以下同じ）、アクリル酸ブチル50部、及びアクリル酸2-ヒドロキシエチル1部の共重合体からなる重量平均分子量約60万のベ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5

ースポリマー100部に、ポリウレタン系架橋剤5部、平均粒径15 μ mの熱膨脹性微粒子（マイクロスフェアF-301D）30部、平均粒径3 μ mの熱膨脹性微粒子5部を配合してなる加熱剥離性感圧接着剤のトルエン溶液を調製し、それを厚さ50 μ mのポリエステルフィルムの片面に乾燥後の厚さが40 μ mとなるよう塗布し、加熱乾燥処理して粘着部材を得た。

【0025】実施例2

アクリルグラフトゴム（アクリル50部：MMA）からなるベースポリマー100部に、テルペン系粘着付与樹脂20部、Tgが120℃の高軟化点樹脂60部、架橋剤2部、平均粒径12 μ mの熱膨脹性微粒子（マイクロスフェアF-50D）25部、平均粒径5 μ mの熱膨脹性微粒子10部を配合してなる加熱剥離性感圧接着剤のトルエン溶液を調製し、それを厚さ100 μ mのポリエステルフィルムの片面に乾燥後の厚さが40 μ mとなるよう塗布し、加熱乾燥処理して粘着部材を得た。

【0026】比較例1

平均粒径15 μ mの熱膨脹性微粒子の配合量を35部と *

6

*し、平均粒径3 μ mの熱膨脹性微粒子を用いない場合は実施例1に準じて接着剤と粘着部材を得た。

【0027】比較例2

平均粒径12 μ mの熱膨脹性微粒子の配合量を35部とし、平均粒径5 μ mの熱膨脹性微粒子を用いない場合は実施例2に準じて接着剤及び粘着部材を得た。

【0028】評価試験

接着力

実施例、比較例で得た粘着部材の感圧接着層につき、ステンレス板（SUS304 BA仕上げ面）に対する初期と、加熱後における接着力（180度ピール）をJIS Z 0237に準拠して測定した。加熱条件は、実施例1及び比較例1の粘着部材については100℃で1分間、他は150℃で1分間とした。

【0029】結果を表1に示した。なお実施例においては加熱後の剥離においていずれの場合にも、ステンレス面に糊残りは認められなかった。

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
接着力 (g/20mm)	初期	1150	790	1200	850
	加熱後	85	30	400	210

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、異径の熱膨脹性微粒子の含有で加熱処理による接着力の低下性に優れて被着体を容易に分離することができ、種々の被着体に適用でき、作業性に優れた加熱剥離性感圧接着剤、ないし粘着部材を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

※【図1】（A）実施例の断面図（初期状態）

【図1】（B）加熱後の状態を示した断面図

【符号の説明】

- 1：支持基材
2：感圧接着タイプの接着層
21：加熱後の膨張接着層
3：被着体

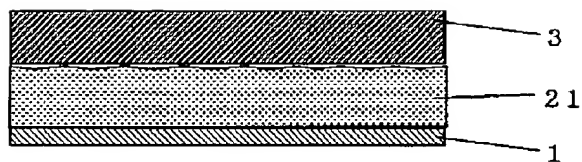
【図1】

(A)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(B)



【手続補正書】

【提出日】平成6年1月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】(A) 実施例の断面図(初期状態)

(B) 加熱後の状態を示した断面図

【符号の説明】

1：支持基材

2：感圧接着タイプの接着層

2 1：加熱後の膨張接着層

3：被着体

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/744/49.
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference 28456/WO/1	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/04640	International filing date (day/month/year) 03 July 1999 (03.07.99)	Priority date (day/month/year) 21 July 1998 (21.07.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/32		
Applicant DAIMLERCHRYSLER AG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 5 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 03 November 1999 (03.11.99)	Date of completion of this report 09 October 2000 (09.10.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/04640

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-5,7, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages 6, filed with the letter of 12 April 2000 (12.04.2000),
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-17, filed with the letter of 12 April 2000 (12.04.2000),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/04640

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. In view of the search report citations, the subject matter of the present Claims 1-17 can be considered novel (PCT Article 33(2)). None of those documents discloses a reversible adhesive system based on polyurethanes, polyureas and/or epoxy resins and at least one additional component which can be activated by supplied energy, which reacts chemically with the polymer adhesive components and which disintegrates them at least partially.

2. The subject matter of Claims 1-17 also involves an inventive step (PCT Article 33(3)).

Document DE-U-92 16 278 (D1) describes the reversible connection of motor vehicle parts using pressure-sensitive adhesives based on polyacrylic acid esters, the adherence between the interconnected parts being destroyed by simple application of a manual traction force (see Claims 1, 2 and 6, and page 2, lines 18-36). Although US-A-4 599 273 (D2, cited in the application) discloses the use of an additional component which can be activated by radiation energy in "pressure-sensitive adhesives", these additional components are only

THIS PAGE BLANK (USPTO)

International application No.

blocked surfactants which, after being unblocked, recover their original surfactant effect and thus neutralise the adhesive effect.

Consequently, neither D1 nor D2 suggest the use of additional substances which can be activated and which after being activated by heat or radiation energy cause the at least partial disintegration of the adhesive components.

1. *Pharmaceutical industry* – The pharmaceutical industry is the largest of the three industries, with sales of \$10.5 billion in 1997. It is the only industry in the sample that has a significant presence in the generic drug market. The industry is characterized by a high degree of concentration, with the top 10 firms accounting for 40% of sales. The industry is also characterized by a high degree of innovation, with a large number of new drugs being developed and marketed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 11 OCT 2000

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 28456/WO/1	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/04640	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 03/07/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 21/07/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/32		
Anmelder DAIMLERCHRYSLER AG et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 03/11/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 09.10.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Krätzschar, U Tel. Nr. +49 89 2399 2137 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-5,7 ursprüngliche Fassung

6 eingegangen am 16/05/2000 mit Schreiben vom 12/04/2000

Patentansprüche, Nr.:

1-17 eingegangen am 16/05/2000 mit Schreiben vom 12/04/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-17
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-17
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-17
	Nein: Ansprüche	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V.:

1. Im Hinblick auf die im Recherchenbericht zitierten Dokumente kann der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1-17 als neu erachtet werden (Art. 33(2) PCT). Keines der Dokumente offenbart ein reversibles Klebstoffsystem auf Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen und/oder Epoxidharzen und mindestens einer durch Energieeintrag aktivierbaren Zusatzkomponente, die mit der polymeren Klebstoffkomponente chemisch reagiert und sie dadurch zumindest teilweise abbaut.
2. Der Gegenstand der Ansprüche 1-17 beruht auch auf einer erfinderischen Tätigkeit gemäß Art. 33(3) PCT.
In dem Dokument DE-U-92 16 278 (D1) wird das reversible Verbinden von Kraftfahrzeugteilen mittels Haftklebstoffen auf Basis von Polyacrylsäureestern beschrieben, wobei die Adhäsion zwischen den miteinander verbundenen Teilen einfach durch manuelle Zugkrafteinwirkung aufgehoben wird (siehe Ansprüche 1,2,6 und Seite 2, Z.18-36). Die Verwendung einer durch Strahlungsenergie aktivierbaren Zusatzkomponente in "pressure sensitive adhesives" wird zwar in US-A-4 599 273 (D2; in der Anmeldung zitiert) offenbart, dabei handelt es sich jedoch um blockierte oberflächenaktive Stoffe, die nach der Entblockierung wieder ihre ursprüngliche oberflächenaktive Wirkung aufweisen und somit die Klebwirkung aufheben.
Die Verwendung von aktivierbaren Zusatzstoffen, die nach ihrer Aktivierung mittels Wärme- oder Strahlungsenergie zumindest teilweise den Abbau der Klebstoffkomponente bewirken, wird somit weder von D1 noch von D2 nahegelegt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Daim 28 456/WO/1

M

15.05.00

PCT/EP99/04640

1

DaimlerChrysler AG
Stuttgart

FTP/P ibr-mw
12.04.2000

Fraunhofer Institut
Zuverlässigkeit und Mikrointegration
Teltow

Henkel Teroson GmbH
Heidelberg

Neue Patentansprüche

1. Klebstoffsystem zur Bildung reversibler Klebeverbindungen mit mindestens einer polymeren Klebstoffkomponente auf der Basis von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen und/oder Epoxidharzen und mindestens einer Zusatzkomponente,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die mindestens eine Zusatzkomponente mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, welche durch Energieeintrag aktivierbar ist, derart, daß eine chemische Reaktion mit der Klebstoffkomponente unter zumindest teilweisem Abbau der Klebstoffkomponente erfolgt.
2. Klebstoffsystem nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Zusatzkomponente der Klebstoffkomponente beigemischt ist.
3. Klebstoffsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Zusatzkomponente durch Wärmeenergie und/oder durch Strahlungsenergie aktivierbar ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4. Klebstoffsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Zusatzkomponente durch mindestens eine Schutzgruppe
und/oder durch Verkapselung und/oder durch Komplexierung mit
einem anorganischen Komplexbildner in ihrer Reaktivität blo-
ckiert ist und die Blockierung durch Energieeintrag aufhebbar
ist.
5. Klebstoffsystem nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Blockierung durch Wärmeenergie und/oder durch Strah-
lungsenergie aufhebbar ist.
6. Klebstoffsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Zusatzkomponente ein oder mehrere organische Amine
aufweist.
7. Klebstoffsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß es eine Klebstoffkomponente auf der Basis von Epoxidhar-
zen und als Zusatzkomponente ein oder mehrere organische Sä-
ren aufweist.
8. Klebstoffsystem nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Amin bzw. die Säure in Kapseln oder Mikro kapseln,
vorzugsweise aus Aminoharz, eingeschlossen sind.
9. Klebstoffsystem nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Daim 28 456/WO/1

M

16.05.00

3

PCT/EP99/04640

daß das Amin in einen Metallhalogenid-Komplex, insbesondere mit Lithiumbromid und/oder Natriumchlorid, eingebunden ist.

10. Klebstoffsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebstoffkomponente mittels mindestens einer chemisch an die Klebstoffkomponente gebundenen Strukturkomponente modifiziert ist, wobei die Strukturkomponente so ausgewählt ist, daß durch die Aktivierung der Zusatzkomponente eine chemische Reaktion mit der Strukturkomponente unter zumindest teilweisem Abbau der Klebstoffkomponente erfolgt.
11. Klebstoffsystem nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Strukturkomponente in die Klebstoffkomponente einpolymerisiert ist.
12. Klebstoffsystem nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Strukturkomponente mindestens ein Triazinderivat ist.
13. Verfahren zum reversiblen Verkleben von Gegenständen und gezielten Lösen der Klebeverbindungen zwischen diesen Gegenständen, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
 - Herstellen einer Klebeverbindung unter Verwendung eines Klebstoffsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
 - Desaktivieren der Klebeverbindung durch Energieeintrag,
 - Trennen der Gegenstände voneinander.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Daim 28 456/WO/1

M

18.08.00

PGT/EP99/04640

4

14. Verfahren nach Anspruch 13,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß der Energieeintrag durch Wärmezufuhr, insbesondere mit-
tels Wärmeleitung bzw. Konvektion und/oder elektromagnetische
Strahlung, insbesondere Infrarotstrahlung bzw. Mikrowellen,
erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 14,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß Gegenstände aus Metall, Kunststoffen, Glas oder Textilien
jeweils für sich oder untereinander verklebt werden.
16. Verwendung des Klebstoffsystems nach einem der Ansprüche 1
bis 12 bzw. des Verfahrens nach einem der Ansprüche 13 bis 15
zur Verklebung von Bauteilkomponenten in Kraftfahrzeugen.
17. Verwendung des Klebstoffsystems nach einem der Ansprüche 1
bis 12 zur Herstellung von Serienklebstoffen.

.o.O.o.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

28456/WO/1

M

16.05.00

PCT/EP99/04640

Diaminodiphenyl-methan-Komplexes zugefügt wurden. Die Zugfestigkeit der so gefertigten Prüfstäbe betrug 7 MPa.

V. Deaktivierung der Klebeverbindung

Die gemäß den Beispielen 2, 3 und 4 gefertigten Prüfstäbe wurden 30 min. auf 175°C erhitzt. Danach wiesen sie folgende Zugfestigkeiten auf:

Beispiel 2:	0,52 MPa
Beispiel 3:	1,02 MPa
Beispiel 4:	0,42 MPa

VI. Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde wie unter I. verfahren, wobei ein Prepolymer zum Einsatz kam, in dem 22 Ma-% des Polyetherpolyols durch ein mit Diphenylmethandiisocyanat umgesetztes 2,4,6-Tris-(ω -hydroxy-polyalkoxy)-1,3,5-triazin ersetzt wurden. Die Zugfestigkeit des reinen gehärteten Polymers (nicht als Klebstoff formuliert) betrug 1,1 MPa.

VII. Beispiel 6

Es wurde wie unter VI. verfahren, wobei dem Polyurethanklebstoff vor dem Gießen 4 Ma-% eines Natriumchlorid/4,4'-Diaminodiphenylmethan-Komplexes zugefügt wurden. Die Zugfestigkeit der so gefertigten Prüfstäbe betrug 1,2 MPa.

VIII. Deaktivierung der Klebeverbindung

Die gemäß den Beispielen 5 und 6 gefertigten Prüfstäbe wurden 30 min. auf 175°C erhitzt. Danach wiesen sie folgende Zugfestigkeiten auf:

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel): 1,2 MPa

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 28456/WO/1	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 04640	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 03/07/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 21/07/1998
Anmelder DAIMLERCHRYSLER AG et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/32 C08G18/83 C09J175/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 871 911 A (CONACHER JR PHILIP) 18. März 1975 (1975-03-18) Spalte 1, Zeile 26 -Spalte 4, Zeile 25 Beispiel 1 ---	1-6,9
A	US 4 882 399 A (TESORO GIULIANA C ET AL) 21. November 1989 (1989-11-21) Spalte 1, Zeile 5 -Spalte 6, Zeile 37 Beispiele I-III, V Ansprüche 1,2 ---	1,10,11, 13
A	DE 92 16 278 U (TENAX GMBH) 18. Februar 1993 (1993-02-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 18 -Seite 3, Zeile 35 Ansprüche 1-4 -----	1,13-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/10/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04640

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3871911	A	18-03-1975	AU 6957774 A	04-12-1975
			DE 2426502 A	19-12-1974
			ES 426788 A	16-01-1977
			FR 2231702 A	27-12-1974
			GB 1466097 A	02-03-1977
			IT 1014652 B	30-04-1977
			JP 50041971 A	16-04-1975
			SE 7407247 A	02-12-1974

US 4882399	A	21-11-1989	NONE	

DE 9216278	U	18-02-1993	CZ 9501333 A	18-10-1995
			WO 9412582 A	09-06-1994
			EP 0705313 A	10-04-1996

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(TENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BRÜCKNER, Ingo
DaimlerChrysler AG
Intellectual Property Management
FTP - C106
D-70546 Stuttgart
ALLEMANIE

FTP			
11. Feb. 2000			
UT.,			
z. Erledigung	FTP/E	FTP/P	FTP/S
Erst			

Date of mailing (day/month/year) 03 February 2000 (03.02.00)		
Applicant's or agent's file reference 28456/WO/1		
International application No. PCT/EP99/04640	International filing date (day/month/year) 03 July 1999 (03.07.99)	Priority date (day/month/year) 21 July 1998 (21.07.98)
Applicant DAIMLERCHRYSLER AG et al		

IMPORTANT NOTICE

- Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU,CN,EP,IL,JP,KP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

- The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CU,CZ,DE,DK,EA,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,
ID,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,SD,
SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZW
The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

- Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
03 February 2000 (03.02.00) under No. WO 00/05288

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer J. Zahra</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16-05-2000

Daim 28 456/WO/1

- 1 -

EP 009904640

PCT/EP99/04640

DaimlerChrysler AG
Stuttgart

FTP/P ibr-mw
12.04.2000

5 Fraunhofer Institut
Zuverlässigkeit und Mikrointegration
Teltow

10 Henkel Teroson GmbH
Heidelberg

New patent claims

- 15 1. Adhesive system for forming reversible adhesive
bonds, comprising at least one polymeric adhesive
component based on polyurethanes and/or polyureas
and/or epoxy resins and at least one additional
20 additional component comprises at least one
functional group which can be activated by
introduction of energy, in such a way that a
chemical reaction with the adhesive component takes
place, involving at least partial breakdown of the
25 adhesive component.
2. Adhesive system according to Claim 1, characterized
in that the additional component is admixed to the
adhesive component.
- 30 3. Adhesive system according to one of the preceding
claims, characterized in that the additional
component is activatable by thermal energy and/or by
radiative energy.
- 35 4. Adhesive system according to one of the preceding
claims, characterized in that the additional
component is blocked in its reactivity by at least
one protective group and/or by encapsulation and/or

03 11 1963

THIS PAGE BLANK (USPTO)

by complexing with an inorganic complexing agent and the blocking can be eliminated by introduction of energy.

- 5 5. Adhesive system according to Claim 4, characterized in that the blocking can be eliminated by thermal energy and/or by radiative energy.
6. Adhesive system according to one of the preceding
10 claims, characterized in that it comprises as additional component one or more organic amines.
7. Adhesive system according to one of Claims 1 to 5,
15 characterized in that it comprises an adhesive component based on epoxy resins and, as additional component, one or more organic acids.
8. Adhesive system according to Claim 6 or 7,
20 characterized in that the amine and/or the acid are enclosed in capsules or microcapsules, preferably made of amino resin.
9. Adhesive system according to Claim 6 or 7,
25 characterized in that the amine is incorporated in a metal halide complex, especially with lithium bromide and/or sodium chloride.
10. Adhesive system according to one of the preceding
30 claims, characterized in that the adhesive component has been modified by means of at least one structural component attached chemically to the adhesive component, the structural component being selected so that, as a result of the activation of the additional component, a chemical reaction takes
35 place with the structural component, involving at least partial breakdown of the adhesive component.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

11. Adhesive system according to Claim 10, characterized in that the at least one structural component is incorporated by copolymerization into the adhesive component.
- 5 12. Adhesive system according to Claim 10 or 11, characterized in that the at least one structural component is at least one triazine derivative.
- 10 13. Process for the reversible bonding of articles and controlled parting of the adhesive bonds between these articles, characterized by the following steps:
- 15 - preparation of an adhesive bond using an adhesive system according to one of Claims 1 to 13,
- deactivation of the adhesive bond by introduction of energy,
- separation of the articles from one another.
- 20 14. Process according to Claim 13, characterized in that the energy is introduced by heat supply, especially by means of thermal conduction or convection, and/or electromagnetic radiation, especially infrared radiation or microwaves.
- 25 15. Process according to one of Claims 13 and 14, characterized in that articles of metal, plastics, glass or textiles are bonded, in each case individually or with one another.
- 30 16. Use of the adhesive system according to one of Claims 1 to 12 or of the process according to one of Claims 13 to 15 for bonding components in motor vehicles.
- 35 17. Use of the adhesive system according to one of Claims 1 to 12 for producing of production line

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16-05-2000

Daim 28 456/WO/1

EP 009904640

PCT/EP99/04640

- 4 -

adhesives.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

adhesive prior to casting. The tensile strength of the test rods manufactured in this way was 7 MPa.

V. Deactivation of the adhesive bond

5

The test rods manufactured in accordance with Examples 1, 3 and 4 were heated at 175°C for 30 minutes. Their tensile strengths thereafter were as follows:

	Example 2:	0.52 MPa
10	Example 3:	1.02 MPa
	Example 4:	0.42 MPa

VI. Example 5 (comparative example)

- 15 The procedure described under I. was repeated, using a prepolymer in which 22% by mass of the polyetherpolyol was replaced by a 2,4,6-tris(w-hydroxypolyalkoxy)-1,3,5-triazine reacted with diphenylmethane diisocyanate. The tensile strength of the straight cured polymer (not
20 formulated as an adhesive) was 1.1 MPa.

VII. Example 6

- The procedure described under VI. was repeated, with the
25 addition of 4% by mass of a sodium chloride/4,4'-diaminodiphenylmethane complex to the polyurethane adhesive prior to casting. The tensile strength of the test rods manufactured in this way was 1.2 MPa.

30 VIII. Deactivation of the adhesive bond

- The test rods manufactured in accordance with Examples 5 and 6 were heated at 175°C for 30 minutes. Their tensile strengths thereafter were as follows:
- | | | |
|----|----------------------------------|---------|
| 35 | Example 5 (comparative example): | 1.2 Mpa |
| | Example 6: | 0.2 MPa |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

--ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

a

An adhesive system for forming reversible adhesive bonds includes at least one polymeric adhesive component comprising at least one of polyurethanes, polyureas, or epoxy resins and at least one additional component that includes a functional group that can be activated by the introduction of energy, such that a chemical reaction with the adhesive component takes place involving a partial breakdown of the adhesive component. Reversible bonding of articles and controlled parting of an adhesive bond between articles can be achieved with the adhesive system.--

09744149.032902



THIS PAGE BLANK (USPTO)